

## LAMINATED GLASS AND ITS PRODUCTION

|                            |   |   |
|----------------------------|---|---|
| <b>Patent number:</b>      | JP8259279   | <b>Also published as:</b>   |
| <b>Publication date:</b>   | 1996-10-08  |  EP0727306 (A2)    |
| <b>Inventor:</b>           | KONDO TAKESHI   |  US5830568 (A1)    |
| <b>Applicant:</b>          | CENTRAL GLASS CO LTD  |  EP0727306 (A3)    |
| <b>Classification:</b>     |   |  EP0727306 (B1)    |
| - international:           | <b>B32B17/10; C03C17/00; C03C17/34; B32B17/06; C03C17/00; C03C17/34;</b> (IPC1-7): C03C27/12; B32B17/10; B60J1/00; E06B5/00 |  DE69630059T (T2) |
| - european:                | B32B17/10C4; B32B17/10E; B32B17/10E10; B32B17/10E12; B32B17/10E24B; B32B17/10G28; B32B17/10L10B2B2; C03C17/00D4B; C03C17/34 |   |
| <b>Application number:</b> | JP19950165489 19950630  |   |
| <b>Priority number(s):</b> | JP19950165489 19950630; JP19950007944 19950123  |   |

[Report a data error here](#)

### Abstract of JP8259279

**PURPOSE:** To impart satisfactory heat insulating performance, UV shielding performance, etc., at the time of interposing an intermediate film layer between two transparent glasses to form the laminated glass by dispersing functional superfine particles with the diameter specified or below in the intermediate film layer. **CONSTITUTION:** Functional superfine particles (e.g. conductive antimony-contg. tin oxide superfine particles) having <=0.2&mu m diameter are dispersed in an intermediate film. A polyvinyl butyral resin film is preferably used as the intermediate film. When the functional superfine particles are dispersed, the particles having <=0.2&mu m diameter are uniformly dispersed in a solvent dissolving the polyvinyl butyral resin, and then the solvent is uniformly dissolved in the resin along with an additive such as a plasticizer and kneaded, formed into film and dried. Subsequently, at least two transparent glass sheets are laminated by using the obtained intermediate film and vitrified, and a laminated glass is produced.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平8-259279

(43)公開日 平成8年(1996)10月8日

| (51) Int.Cl. <sup>*</sup> | 識別記号  | 序内整理番号 | F I                                  | 技術表示箇所 |
|---------------------------|-------|--------|--------------------------------------|--------|
| C 03 C                    | 27/12 |        | C 03 C 27/12                         | L      |
| B 32 B                    | 17/10 |        | B 32 B 17/10                         | N      |
| B 60 J                    | 1/00  |        | B 60 J 1/00                          | Z      |
|                           |       |        | 審査請求 未請求 請求項の数25 O L (全 11 頁) 最終頁に続く | H      |

|   |   |   |
|---|---|---|
| (21)出願番号<br>(22)出願日<br>(31)優先権主張番号<br>(32)優先日<br>(33)優先権主張国 | 特願平7-165489<br>平成7年(1995)6月30日<br>特願平7-7944<br>平7(1995)1月23日<br>日本 (JP) | (71)出願人<br>セントラル硝子株式会社<br>山口県宇部市大字沖宇部5253番地<br>(72)発明者<br>近藤 剛<br>三重県松阪市大口町1510 セントラル硝子<br>株式会社硝子研究所内<br>(74)代理人<br>弁理士 坂本 栄一 |
|---|---|---|

(54)【発明の名称】 合せガラス及びその製造方法

(57)【要約】

【目的】 従来の合せガラスと同等の品質を維持しつつ、中間膜層に断熱性能や紫外線遮断性能、電波透過性能等の機能性をもたらしめ、建築用はもちろん、自動車用窓材として各種部署に適用できる合せガラスを得る。

【構成】 少なくとも2枚の透明ガラス板状体の間に中間膜層を有する合せガラスにおいて、該中間膜層の中に粒径が0.2 μm以下の機能性超微粒子を分散せしめてなるものとした合せガラス。

1

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 少なくとも2枚の透明ガラス板状体の間に中間膜層を有する合せガラスにおいて、該中間膜層の中に粒径が0.2μm以下の機能性超微粒子を分散せしめてなるものとしたことを特徴とする合せガラス。

【請求項2】 前記中間膜が、ポリビニルブチラール系樹脂膜であることを特徴とする請求項1記載の合せガラス。

【請求項3】 前記中間膜が、エチレン-酢酸ビニル共重合体系樹脂膜であることを特徴とする請求項1記載の合せガラス。

【請求項4】 前記機能性超微粒子の粒径が、0.15~0.001μmであることを特徴とする請求項1乃至3記載の合せガラス。

【請求項5】 前記機能性超微粒子の混合割合が、10.0wt%以下であることを特徴とする請求項1乃至4記載の合せガラス。

【請求項6】 前記機能性超微粒子の混合割合が、2.0~0.01wt%であることを特徴とする請求項1乃至5記載の合せガラス。

【請求項7】 前記機能性超微粒子が、Sn、Ti、Si、Zn、Zr、Fe、Al、Cr、Co、Ce、In、Ni、Ag、Cu、Pt、Mn、Ta、W、V、Moの金属、酸化物、窒化物、硫化物あるいはSbやFのドープ物の各単独物、もしくはこれらの中から少なくとも2種以上を選択してなる複合物、またはさらに当該各単独物もしくは複合物に有機樹脂物を含む混合物または有機樹脂物を被覆した被膜物であることを特徴とする請求項1乃至6記載の合せガラス。

【請求項8】 前記中間膜が、有機系紫外線吸収剤、有機系熱線吸収剤あるいは顔料の各単独もしくはこれらを含有してなることを特徴とする請求項1乃至7記載の合せガラス。

【請求項9】 前記合せガラスが、建築用ガラスであることを特徴とする請求項1乃至8記載の合せガラス。

【請求項10】 前記合せガラスが、自動車用ウインドウガラスであることを特徴とする請求項1乃至8記載の合せガラス。

【請求項11】 少なくとも2枚の透明ガラス板状体の間に中間膜層を有する合せガラスを製造する方法において、粒径が0.2μm以下の機能性超微粒子を分散せしめた該中間膜を用いて前記少なくとも2枚のガラス板を合せガラス化処理することを特徴とする合せガラスの製造方法。

【請求項12】 前記中間膜が、ポリビニルブチラール系樹脂膜であることを特徴とする請求項11記載の合せガラスの製造方法。

【請求項13】 前記ポリビニルブチラール系樹脂膜が、粒径が0.2μm以下の機能性超微粒子を可塑剤中に80.0wt%以下分散せしめて機能性超微粒子分散可塑剤とし、次いで該機能性超微粒子分散可塑剤をポリビニルブチラ

50

2

ール系樹脂中に、ポリビニルブチラール系樹脂に対し機能性超微粒子分散可塑剤を50wt%以下少なくとも分散添加し、適宜その他の添加剤を加え、混合混練することで機能性超微粒子を均一に分散した膜用原料樹脂から得たことを特徴とする請求項11乃至12記載の合せガラスの製造方法。

【請求項14】 前記機能性超微粒子分散可塑剤が、粒径が0.2μm以下0.001μm以上の機能性超微粒子を可塑剤中に20.0wt%以下分散せしめてなるものであることを特徴とする請求項12乃至13記載の合せガラスの製造方法。

【請求項15】 前記中間膜が、ポリビニルブチラール系樹脂を溶解する溶剤に前記粒径が0.2μm以下0.001μm以上の機能性超微粒子を少なくとも均一または均一状態に分散した後、当該溶剤を適宜可塑剤ならびにその他の添加剤とともにポリビニルブチラール系樹脂に均一溶解させ混合混練して膜用原料樹脂からフィルム化し、50~110°Cで乾燥して得たポリビニルブチラール系樹脂膜であることを特徴とする請求項11記載の合せガラスの製造方法。

【請求項16】 前記中間膜が、ガラス転移点である55~90°Cの温度以上に加熱して軟化したポリビニルブチラール系樹脂に少なくとも前記粒径が0.2μm以下0.001μm以上の機能性超微粒子を直接添加し混合混練して均一分散した膜用原料樹脂から得たポリビニルブチラール系樹脂膜であることを特徴とする請求項11記載の合せガラスの製造方法。

【請求項17】 前記中間膜が、エチレン-酢酸ビニル共重合体系樹脂であることを特徴とする請求項11記載の合せガラスの製造方法。

【請求項18】 前記エチレン-酢酸ビニル共重合体系樹脂が、粒径が0.2μm以下の機能性超微粒子を可塑剤中に80.0wt%以下分散せしめて機能性超微粒子分散可塑剤とし、次いで該機能性超微粒子分散可塑剤をエチレン-酢酸ビニル共重合体系樹脂中に、エチレン-酢酸ビニル共重合体系樹脂に対し機能性超微粒子分散可塑剤を50wt%以下少なくとも添加し、適宜その他の添加剤を加え、混合混練することで機能性超微粒子を均一に分散した膜用原料樹脂から得たことを特徴とする請求項11および17記載の合せガラスの製造方法。

【請求項19】 前記機能性超微粒子分散可塑剤が、粒径が0.2μm以下0.001μm以上の機能性超微粒子を可塑剤中に20.0wt%以下分散せしめてなるものであることを特徴とする請求項11および17乃至18記載の合せガラスの製造方法。

【請求項20】 前記中間膜が、エチレン-酢酸ビニル共重合体系樹脂用溶剤に前記粒径が0.2μm以下0.001μm以上の機能性超微粒子を少なくとも均一または均一状態に分散した後、当該溶剤を適宜その他の添加剤とともにエチレン-酢酸ビニル共重合体系樹脂に均一溶解させ混

合混練して膜用原料樹脂からフィルム化し、50～110℃で乾燥して得たエチレン-酢酸ビニル共重合体系樹脂であることを特徴とする請求項11および17記載の合せガラスの製造方法。

【請求項21】前記中間膜が、ガラス転移点である55～90℃の温度以上に加熱して軟化したエチレン-酢酸ビニル共重合体系樹脂に少なくとも前記粒径が0.2μm以下0.001μm以上の機能性超微粒子を直接添加し混合混練して均一分散した膜用原料樹脂から得たエチレン-酢酸ビニル共重合体系樹脂であることを特徴とする請求項11および17記載の合せガラスの製造方法。

【請求項22】前記機能性超微粒子が、Sn、Ti、Si、Zn、Zr、Fe、Al、Cr、Co、Ce、In、Ni、Ag、Cu、Pt、Mn、Ta、W、V、Moの金属、酸化物、窒化物、硫化物あるいはSbやFのドープ物の各単独物、もしくはこれらの中から少なくとも2種以上を選択してなる複合物、またはさらに当該各単独物もしくは複合物に有機樹脂物を含む混合物または有機樹脂物を被覆した被膜物であることを特徴とする請求項11乃至21記載の合せガラスの製造方法。

【請求項23】前記膜用原料樹脂の膜化が、常法の型押し出し法またはカレンダーロール法によることを特徴とする請求項11乃至17記載の合せガラスの製造方法。

【請求項24】前記合せガラス化処理が、オートクレーブ法によることを特徴とする請求項11乃至17記載の合せガラスの製造方法。

【請求項25】前記合せガラス化処理が、減圧下で常温から120℃まで昇温する中で80～120℃の温度範囲で20～30分間の加熱によることを特徴とする請求項11および18乃至22記載の合せガラスの製造方法。

#### 【発明の詳細な説明】

##### 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、着色、熱線や紫外線遮断膜、電波透過等各種の機能性超微粒子を適宜有する樹脂中間膜層を用いて合せ処理することでなる合せガラスとその製造方法に関する。

【0002】冷暖房効果を向上せしめるような優れた日射透過率、環境や人に優しくなる紫外線遮断等を有するとともに、比較的高いものから低いものまで幅広い可視光線透過率を有するものであり、AM電波、FM電波等の放送における受信障害あるいはゴースト現象等の電波障害を低減ができ、電波透過性能を必要とする無色から有色と各種色調の合せガラスとして使用可能な電波透過型熱線紫外線遮蔽ガラス等であって、建築用窓材としてはもちろん、特に自動車用窓材、例えばフロントウインドー、リヤウインドーあるいはサイドウインドーまたはサンルーフ等に、また飛行機用窓材、さらにはその他産業用部材等幅広く適用できる有用な機能性を有する合せガラス及びその製造方法を提供するものである。

##### 【0003】

【従来技術】近年、建築用ガラスにおけるクリアや着色、断熱や紫外線遮断および電波透過等の機能付与はもちろん、車輌用ガラスにおいても車内に通入する太陽輻射エネルギーを遮蔽し、車内の温度上昇、冷房負荷を低減させる目的から熱線遮蔽ガラス、さらに人的的両面や環境に優しくするため紫外線遮蔽を附加したものが車輌用に採用されている。また最近は特に該車輌用ガラスにおいて、グリーン色調で充分な可視光透過率を有しながら高熱線紫外線遮蔽性能を持ちかつ各種電波の高透過性能が要求されるようになってきており、なかでも微粒子あるいは超微粒子を合せガラスの中間層に分散したようなものとしては次のようなものが知られている。

【0004】例えば特開平2-22152号公報には、短波長光線遮断性合せガラス用中間膜が記載されており、特定された一般式で表されるベンゾトリアゾール誘導体からなる群より選ばれる少なくとも1種の光吸収剤と、少なくとも90重量%が250～400nmの粒径範囲にある粒径分布の微粒子状無機物質とを含有する可塑化ポリビニルブチラール樹脂よりなり、400nm以下の波長の光を実質的に遮断し、かつ450nm以上の波長の光を実質的に透過させるものが開示され、光吸収剤の含有量が0.4～6重量%であり、微粒子状無機物質の含有量が2～17重量%であることが開示されている。

【0005】また例えば、特開平4-160041号公報には、自動車用窓ガラスが記載されており、透明板状部材間に平均粒径0.1μm以下の超微粒子とガラス成分との混合層を形成してなるものが記載され、透明板状部材間に2超微粒子とガラス成分とを挟み、ガラス成分によって透明板状部材同士を接着すること、あるいは透明板状部材間にプラスチックの中間層(PVB)を設け、この中間層と各板状部材との間に夫々粒径0.1μm以下の超微粒子とガラス成分との混合層を形成してなること、あるいは平均粒径0.3～0.5μmのスペーサ用微粒子を混合層中に混在させること等が開示されている。

【0006】また例えば、特開平4-261842号公報には、合わせガラスが記載されており、有機ガラスと、透明体と、有機ガラス及び透明体間に配設された中間膜と、を有する合わせガラスであって、中間膜が、ビニルシランをグラフト変性したエチレン・エチルアクリレート共重合樹脂を含有する樹脂組成物にて形成されているものが開示され、樹脂組成物が、ビニルシランをグラフト変性したエチレン・エチルアクリレート共重合樹脂100重量部と二酸化ケイ素微粒子3～30重量部とを含有することが開示されている。

##### 【0007】

【発明が解決しようとする問題点】前述したような、例えば特開平2-22152号公報等に記載された短波長光線遮断性合せガラス用中間膜は、ポリビニルブチラール樹脂に添加される少なくとも90重量%が250～400nmの粒径範囲にある粒径分布の微粒子状無機物質が光散乱剤とし

て400nm以下の紫外線部分を散乱させるようにして光吸収剤の選択的吸收を促進し400nm以下の波長の光を実質的に遮断するとともに、例えば450～700nmの波長範囲で光線透過率が70%以上等、450nm以上の波長の光を実質的に透過させ透明性を保持し、しかも100Wの白色電球像の縁における観察で濁りが無く、黄色味を示す波長420nmにおける光線透過率も50%以上あって、良好な接着性を示すというものであるが、例えば断熱性能をもたらしめるため、少なくとも90重量%が250～400nmの粒径範囲にある粒径分布の断熱性超微粒子状無機物質をポリビニルブチラール樹脂に添加した際に、例えば450～700nmの波長範囲で光線透過率が70%以上でしかも自動車用窓ガラスとして採用し得るようになることの記載もまた示唆する記載もないものであり、断熱性超微粒子状無機物質の粒径が比較的大きいことはもちろんその添加量も例えば2～17重量%と多くすることが必要である。

【0008】また、例えば特開平4-160041号公報に記載された自動車用窓ガラスは、透明板状部材間に平均粒径0.1μm以下の超微粒子と有機ケイ素あるいは有機ケイ素化合物のガラス成分との混合層を形成するようにし、合わせガラスのガラス同士あるいはプラスチックの中間層であるポリビニルブチラール(PVB)とガラスを接合したものであって、ヒータ用としてのディフロスタ機能、冷暖房効率アップ用としての赤外線反射機能及び／またはシート抵抗が約500Ω／□である電磁シールド機能を有することとなるというものであり、PVBやエチレン-酢酸ビニル共重合体系樹脂膜(EVA)等の中間膜のみで2枚のガラスを接合した通常の合わせガラスの構成の中で断熱機能、紫外線遮断機能、電波透過機能あるいは無色乃至着色を同時に発現し得るようなものではないし、また通常の合わせガラスと同等の接着力を得ることができるか危惧されるところであり、コスト的にもアップする要因があるものである。

【0009】また、例えば特開平4-261842号公報に記載された合わせガラスは、有機ガラスを使用するためのものであって、ビニルシランをグラフト変性したエチレン・エチルアクリレート共重合樹脂100重量部に対し、粒径が0.1～400μmのコロイダルシリカや超微粒子シリカ等の二酸化ケイ素微粒子3～30重量部とを含有するようにし、粒径を400μm以下とすることで可視光線の波長(400～780nm)より短いため、中間膜を通過する光の散乱を防ぎ、その中間膜のくもり改善を効果的にしようとするものであるものの、そのくもり度(ヘイズ)はJIS K6714に基づく測定で4%以下程度であり、必ずしも充分な自動車用窓ガラス、特にフロントガラスとは言い難いものである。

【0010】

【問題点を解決するための手段】本発明は、従来のこのような点に鑑みてなしたものであり、従来から使用されている合わせガラス用中間膜層に影響を与えることなく、

10

20

30

40

50

中間膜層に機能性超微粒子を適宜分散し含有せしめることで、断熱性能や紫外線遮断性能や電波透過性能等の機能特性を付与し、しかもクリア乃至着色の色調の制御および透視性の確保や反射性ときらつき感の防止等をバランスよくもたらしめ、従来の合せガラスと変わらない品質を得るようにでき、特殊成分組成ガラスや特殊表面加工ガラスを必要とせず、かつ現在使用中の合せガラス製造ラインをそのまま合せガラス化処理作業で行うことができ、例えばガラスとガラス、ガラスとプラスチック、バイレイヤガラス等を安価にかつ容易にしかもガラスの大きさや形態に自由自在に対応し得て製造でき、建築用窓材はもちろん自動車用窓材、飛行機用窓材、ことに風防用ガラスにも充分適用でき、最近のニーズに最適なものとなる有用な機能的な合せガラスを提供するものである。

【0011】すなわち、本発明は、少なくとも2枚の透明ガラス板状体の間に中間膜層を有する合せガラスにおいて、該中間膜層の中に粒径が0.2μm以下の機能性超微粒子を分散せしめてなるものとしたことを特徴とする合せガラス。

【0012】ならびに、前記中間膜が、ポリビニルブチラール系樹脂膜であることを特徴とする上述した合せガラス。また、前記中間膜が、エチレン-酢酸ビニル共重合体系樹脂膜であることを特徴とする上述した合せガラス。

【0013】さらに、前記機能性超微粒子の粒径が、0.15～0.001μmであることを特徴とする上述した合せガラス。さらに、前記機能性超微粒子の混合割合が、10.0wt%以下であることを特徴とする上述した合せガラス。

【0014】さらにまた、前記機能性超微粒子の混合割合が、2.0～0.01wt%であることを特徴とする上述した合せガラス。またさらに、前記機能性超微粒子が、Sn、Ti、Si、Zn、Zr、Fe、Al、Cr、Co、Ce、In、Ni、Ag、Cu、Pt、Mn、Ta、W、V、Moの金属、酸化物、窒化物、硫化物あるいはSbやFのドープ物の各単独物もしくはこれらの中から少なくとも2種以上を選択してなる複合物、またはさらに当該各単独物もしくは複合物に有機樹脂物を含む混合物または有機樹脂物を被覆した被膜物であることを特徴とする上述した合せガラス。

【0015】またさらに、前記中間膜が、有機系紫外線吸収剤、有機系熱線吸収剤あるいは顔料の各単独もしくはこれらを含有してなることを特徴とする上述した合せガラス。

【0016】またさらに、前記合せガラスが、建築用ガラスであることを特徴とする上述した合せガラス。またさらに、前記合せガラスが、自動車用ウインドウガラスであることを特徴とする上述した合せガラス。

【0017】ならびに、少なくとも2枚の透明ガラス板状体の間に中間膜層を有する合せガラスを製造する方法において、粒径が0.2μm以下の機能性超微粒子を分散

せしめた該中間膜を用いて前記少なくとも2枚のガラス板を合せガラス化処理することを特徴とする合せガラスの製造方法。

【0018】また、前記中間膜が、ポリビニルブチラール系樹脂膜であることを特徴とする上述した合せガラスの製造方法。またさらに、前記ポリビニルブチラール系樹脂膜が、粒径が0.2μm以下機能性超微粒子を可塑剤中に80.0wt%以下分散せしめて機能性超微粒子分散可塑剤とし、次いで該機能性超微粒子分散可塑剤をポリビニルブチラール系樹脂中に、ポリビニルブチラール系樹脂に対し機能性超微粒子分散可塑剤を50wt%以下少なくとも分散添加し、適宜その他の添加剤を加え、混合混練することで機能性超微粒子を均一に分散した膜用原料樹脂から得たことを特徴とする上述した合せガラスの製造方法。

【0019】またさらに、前記機能性超微粒子分散可塑剤が、粒径が0.2μm以下0.001μm以上の機能性超微粒子を可塑剤中に20.0wt%以下分散せしめてなるものであることを特徴とする上述した合せガラスの製造方法。

【0020】また、前記中間膜が、ポリビニルブチラール系樹脂を溶解する溶剤に前記粒径が0.2μm以下0.001μm以上の機能性超微粒子を少なくとも均一または均一状態に分散した後、当該溶剤を適宜可塑剤ならびにその他の添加剤とともにポリビニルブチラール系樹脂に均一溶解させ混合混練して膜用原料樹脂からフィルム化し、50~110°Cで乾燥して得たポリビニルブチラール系樹脂膜であることを特徴とする上述した合せガラスの製造方法。

【0021】また、前記中間膜が、ガラス転移点である55~90°Cの温度以上に加熱して軟化したポリビニルブチラール系樹脂に少なくとも前記粒径が0.2μm以下0.001μm以上の機能性超微粒子を直接添加し混合混練して均一分散した膜用原料樹脂から得たポリビニルブチラール系樹脂膜であることを特徴とする上述した合せガラスの製造方法。

【0022】また、前記中間膜が、エチレン-酢酸ビニル共重合体系樹脂であることを特徴とする上述した合せガラスの製造方法。またさらに、前記エチレン-酢酸ビニル共重合体系樹脂が、粒径が0.2μm以下の機能性超微粒子を可塑剤溶液中に80.0wt%以下分散せしめて機能性超微粒子分散可塑剤とし、次いで該機能性超微粒子分散可塑剤をエチレン-酢酸ビニル共重合体系樹脂中に、エチレン-酢酸ビニル共重合体系樹脂に対し機能性超微粒子分散可塑剤を50wt%以下少なくとも添加し、適宜その他の添加剤を加え、混合混練することで機能性超微粒子を均一に分散した膜用原料樹脂から得たことを特徴とする上述した合せガラスの製造方法。

【0023】またさらに、前記機能性超微粒子分散可塑剤が、粒径が0.2μm以下0.001μm以上の機能性超微粒子を可塑剤中に20.0wt%以下分散せしめてなるもので

10

あることを特徴とする上述した合せガラスの製造方法。【0024】また、前記中間膜が、エチレン-酢酸ビニル共重合体系樹脂用溶剤に前記粒径が0.2μm以下0.001μm以上の機能性超微粒子を少なくとも均一または均一状態に分散した後、当該溶剤を適宜その他の添加剤とともにエチレン-酢酸ビニル共重合体系樹脂に均一溶解させ混合混練して膜用原料樹脂からフィルム化し、50~110°Cで乾燥して得たエチレン-酢酸ビニル共重合体系樹脂であることを特徴とする上述した合せガラスの製造方法。

20

【0025】また、前記中間膜が、ガラス転移点である55~90°Cの温度以上に加熱して軟化したエチレン-酢酸ビニル共重合体系樹脂に少なくとも前記粒径が0.2μm以下0.001μm以上の機能性超微粒子を直接添加し混合混練して均一分散した膜用原料樹脂から得たエチレン-酢酸ビニル共重合体系樹脂であることを特徴とする上述した合せガラスの製造方法。

【0026】さらに、前記機能性超微粒子が、Sn、Ti、Si、Zn、Zr、Fe、Al、Cr、Co、Ce、In、Ni、Ag、Cu、Pt、Mn、Ta、W、V、Moの金属、酸化物、窒化物、硫化物あるいはSbやFのドープ物の各単独物、もしくはこれらの中から少なくとも2種以上を選択してなる複合物、またはさらに当該各単独物もしくは複合物に有機樹脂物を含む混合物または有機樹脂物を被覆した被膜物であることを特徴とする上述した合せガラスの製造方法。

【0027】またさらに、前記膜用原料樹脂の膜化が、常法の型押出し法またはカレンダーロール法によることを特徴とする上述した合せガラスの製造方法。またさらに、前記合せガラス化処理が、オートクレーブ法によることを特徴とする上述した合せガラスの製造方法。

【0028】またさらに、前記合せガラス化処理が、減圧下で常温から120°Cまで昇温する中で80~120°Cの温度範囲で20~30分間の加熱による特徴とする上述した合せガラスの製造方法。ここで、前記したように、中間膜層の中に粒径が0.2μm以下の機能性超微粒子を分散せしめてなるものとしたのは、可視光域の散乱反射を抑制しながら、例えば日射透過率が65%以下等熱線遮蔽性能等超微粒子の機能特性を充分發揮しつつ、超低ヘズ値、電波透過性能、透明性を確保するためと、超微粒子を含有せしめても従来の合せガラス用中間膜として例えば接着性、透明性、耐久性等の物性を維持し、通常の合せガラス製造ラインで通常作業で合せガラス化処理ができるようにするためである。好ましくは粒径が0.15μm以下程度であり、より好ましくは約0.10~0.001μm程度である。なお粒径分布の範囲については、例えば約0.03~0.01μm程度と均一化されていることがよい。

【0029】また、中間膜層への機能性超微粒子の混合割合が10.0wt%以下であるとしたのは、可視光域の散乱反射を抑制しながら、例えば日射透過率が65%以下等熱線遮蔽性能等超微粒子の機能特性を充分發揮する量を確

30

40

50

保し、さらに超低ヘーズ値、電波透過性能、透明性であるようにし、しかも超微粒子を含有せしめても従来の合せガラス用中間膜として例えば接着性、透明性、耐久性等の物性を維持し、通常の合せガラス製造ラインによる通常作業で合せガラス化処理ができるようとするためで、前記粒径とも深い関係にあり、10.0wt%を超えるようになると次第に上記要件を特に自動車用窓材はもちろん建築用窓材としても実現し難くなるためである。ことに例えば建築用合せガラス向けとして可視光透過率Tvが35%以上の場合は無機顔料系超微粒子の混合割合が約10~0.1wt%程度必要であり、建築用としては約9~0.01wt%程度、より好ましくは8~0.05wt%程度であり、自動車用としては好ましい混合割合としては約2.0~0.01wt%程度、より好ましくは1.5~0.05wt%程度、さらに好ましくは1.0~0.1wt%程度である。いずれにしても合せガラスとしての性能保持とめざす機能性能との兼ね合いでその混合割合(含有量)は決定されるものである。

【0030】さらに、中間膜が、ポリビニルブチラール系樹脂膜(PVB系)、あるいはエチレン-酢酸ビニル共重合体系樹脂膜(EVA系)であるとしたのは、これらが合せガラス用中間膜として汎用性のものであるから好ましく、合せガラスとしての品質をニーズに整合し得るような中間膜層となるものであれば特に限定するものではない。具体的には可塑性PVB〔積水化学工業社製、三菱モンサント社製等〕、EVA〔デュポン社製、武田薬品工業社製、デュラミン〕、変性EVA〔東ソー社製、メルセンG〕等である。なお、紫外線吸収剤、抗酸化剤、帯電防止剤、熱安定剤、滑剤、充填剤、着色、接着調整剤等を適宜添加配合する。

【0031】なお、中間膜として、本超微粒子入り中間膜と従来の中間膜とを、例えば両者を重ね合わせるあるいは本超微粒子入り中間膜を従来の中間膜でサンドイッチする等の構成とするものとしてもよい。

【0032】またさらに、機能性超微粒子が、Sn、Ti、Si、Zn、Zr、Fe、Al、Cr、Co、Ce、In、Ni、Ag、Cu、Pt、Mn、Ta、W、V、Moの金属、酸化物、窒化物、硫化物あるいはSbやFのドープ物の各単独物、もしくはこれらの中から少なくとも2種以上を選択してなる複合物、またはさらに当該単独物もしくは複合物に有機樹脂を含む混合物または有機樹脂物を被覆した被膜物であるものとしたのは、各単独もしくは複合物、混合物、被膜物として断熱性能、紫外線遮蔽性能、着色性能、遮光性等を適宜発現し、建築用や自動車用に求められる種々の機能性および性能を合せガラスとして発現せしめるためである。

【0033】また機能性超微粒子としては、例えばSn、Ti、Si、Zn、Zr、Fe、Al、Cr、Co、Ce、In、Ni、Ag、Cu、Pt、Mn、Ta、W、V等のほかMoなどの各種金属。例えば $\text{SnO}_2$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{ZrO}_2$ 、 $\text{ZnO}$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、

$\text{FeO}$ 、 $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Co}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CeO}_2$ 、 $\text{In}_2\text{O}_3$ 、 $\text{NiO}$ 、 $\text{MnO}$ 、 $\text{CuO}$ 等の各種酸化物。例えば $\text{TiN}$ 、 $\text{AlN}$ 等の窒化物、あるいは窒素酸化物。例えば $\text{ZnS}$ 等の硫化物。例えば9wt% $\text{Sb}_2\text{O}_3$ - $\text{SnO}_2$ (ATO)〔住友大阪セメント社製〕、F-SnO<sub>2</sub>等のドープ物。さらに例えば $\text{SnO}_2$ -10wt% $\text{Sb}_2\text{O}_3$ 、 $\text{In}_2\text{O}_3$ -5wt% $\text{SnO}_2$ (ITO)〔三菱マテリアル社製〕等の複合物である。フッ素樹脂、PTFE、ルブロン〔ダイキン工業(株)〕、セフラルループ〔セントラル硝子(株)〕、低分子量TFEなどが挙げられ、またATOやITOは自動車用としてその要件を備え特に好ましいものである。

【0034】さらに例えば $\text{Co}_2\text{O}_3$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ (TM3410、0.01~0.02μm)、 $\text{TiO}_2$ - $\text{NiO}$ - $\text{Co}_2\text{O}_3$ - $\text{ZnO}$ (TM3320、0.01~0.02μm)、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ - $\text{ZnO}$ - $\text{Cr}_2\text{O}_3$ (TM3210、0.01~0.02μm)(それぞれ大日精化工業社製)等の無機顔料超微粒子が挙げられ、また例えば具体的には $\text{TiO}_2$ 超微粒子としてはIT-S-UD(0.02μm、出光石油化学社製)、UF01(0.018μm、タイオキサイド・ケミカルズ社製)等、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 超微粒子としてはナノタイト〔超微粒子球形ヘマタイト、0.06μm、昭和電工社製〕等が挙げられ、具体的に挙げていよい超微粒子でも適宜必要に応じて求められる機能特性を合せガラスの品質を維持しつつ發揮することができるものであれば特に限定することなく使用できることは言うまでもない。

【0035】またさらに、有機系紫外線吸収剤あるいは有機系熱線吸収剤については、有機系紫外線吸収剤としては例えば2-(2'-ヒドロキシ-5'-メチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3',5'-ジ-tert-ブチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3'-tert-ブチル-5'-メチルフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3',5'-ジ-tert-ブチルフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3',5'-ジ-tert-アミルフェニル)ベンゾトリアゾール等のベンゾトリアゾール系誘導体、また例えば2,4-ジヒドロキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-オクトキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-デシルオキシベンゾフェノン、2,2'-ジヒドロキシ-4,4'-ジメトキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-メトキシ-5-スルホベンゾフェノン等のベンゾフェノン系誘導体、また2-エチルヘキシリ-2-シアノ-3,3'-ジフェニルアクリレート、エチル-2-シアノ-3,3'-ジフェニルアクリレート等のシアノアクリレート系誘導体などが挙げられる。具体的には例えばTINUWIN327〔チバガイギー社製〕等である。

【0036】さらに有機系熱線吸収剤としては例えばNI-R-AM1〔帝国化学産業社製〕、ことに近赤外線吸収剤としてはSIR-114、SIR-128、SIR-130、SIR-132、SIR-169、SIR-103、PA-1001、PA-1005〔三井東圧化学社製〕等が挙げられる。特に建築用や自動車用に求められる合せガラスの品質を維持しつつ發揮するものであれ

ば、限定することなく使用できることは言うまでもない。

〔0037〕またさらに、前記した構成でなる合せガラスは種々の建築用窓材等として使用できることはもちろん、特に自動車用窓材として例えばフロントガラス、リアガラスことにシェードバンド付きリアガラス、サイドガラスあるいはサンルーフガラスあるいは他の種々のガラス等に使用できるものである。

〔0038〕さらに、PTFEなどのフッ素樹脂、シリコーンレジン、シリコーンゴムなどの有機樹脂の微粒子が挙げられ、これらはPVB膜とガラスなどの透明板との接着強度を低減するために用いられる。すなわちATO、ITOなどの金属酸化物は規格以上の接着強度を付与するようなことが起こりうるために、バンメル値を適宜下げて調整し規格値内に下げるために、例えば前記ガラス表面へのプライマー塗布、前記フッ素樹脂、シリコーンレジン、シリコーンゴム等の有機樹脂を被覆した被膜物などと同様の目的で用いる。

〔0039〕また、一般にガラスアンテナ付きガラスのシート抵抗値としては、例えば $20\text{ k}\Omega/\square$ 以上の抵抗値であって、特にアンテナと接触する際には、 $10\text{ M}\Omega/\square$ 以上の高抵抗値であることが好ましく、 $10\text{ M}\Omega/\square$ 未満のシート抵抗値では、積層体にする以前のガラス板の電波透過性に比し充分安定確実に $1\text{ dB}$ （絶対値として）以内の変動差内に収めることができないものであり、より充分安定確実に $1\text{ dB}$ 以内の変動差内、例えば $0.8\text{ dB}$ 以内の変動差内とするためには $15\text{ M}\Omega/\square$ 以上、さらに電波透過性能および光学特性ならびに物理的化学的特性を充分満足する好ましい積層体のシート抵抗値としては $20\text{ M}\Omega/\square$ 以上 $10\text{ G}\Omega/\square$ 以下程度の範囲であり、より好ましいシート抵抗値としては $22\text{ M}\Omega/\square$ 以上 $10\text{ G}\Omega/\square$ 以下程度の範囲である。

〔0040〕該ガラス板状体とほぼ同等の電波透過性能を有する前記積層体と特に光学特性上で巧みに相互に絡ませ相乗効果をもたらしめるようにすることで、電波透過性能および熱線遮蔽性能を高めたことはもちろん、格段に優れた光学的機能を備える卓越した特に自動車用窓ガラスとして最適なものとしたものである。

〔0041〕すなわち、自動車用窓ガラスとして、電波透過性能を前記ガラス板状体に限り無く近づけほぼ同等としあつ熱線遮蔽性能を日射透過率が $65\%$ 以下と格段に高め居住性をさらに向上したなかで、運転者や搭乗者等が安全上等で必要である可視光透過率を $65\%$ 以上とした透視性、例えば可視光透過率が $70\%$ 以上等を確保し法規上もクリアできるようにでき、しかも運転者や搭乗者等における透視性低下、誤認あるいは目の疲労等の防止に必要である可視光反射率を従来の値よりさらに低減せしめることができ、最適な電波透過型熱線紫外線遮蔽合せガラスとなる。自動車用として好ましくは可視光透過率が $68\sim 70\%$ 以上、可視光反射率が $14\%$ 以下、しかも日射

透過率が $60\%$ 以下、刺激純度が $15\sim 10\%$ 以下であり、建築用として好ましくは可視光透過率が $30\%$ 以上、可視光反射率が $20\%$ 以下、しかも日射透過率が $65\%$ 以下、刺激純度が $20\%$ 以下である。

〔0042〕さらにまた、前記電波透過型熱線紫外線遮蔽の合せガラスは、例えばガラス板状体の周辺部の黒枠内で周縁端からある幅で全周部分または給電点部よりやや大きめの部分を除いて、あるいは該給電点部と同様にしあかもモール（枠体）を一体成型または後付けする部分を除き、さらには該アンテナ導体部分の全部または一部を除いて超微粒子を含む機能性中間膜を採用する等、その構成は適宜自在にし得ることは言うまでもない。

〔0043〕さらにまた、中間膜が熱線遮蔽性能を有してかつシート抵抗値を半導体膜乃至絶縁膜と高い値であることにより、AM電波、FM電波等の放送における受信障害あるいはTV映像でのゴースト現象等の電波障害などをより確実に発現しないようにすることができ、充分な電波透過性能を有するガラスを得て、環境に優しいものとすることができるものである。また例えば、ガラスアンテナ素子に前記高抵抗の熱線遮蔽性能を有する膜を直接積層した場合においても、電波受信性能の低下には影響を及ぼすことがないようにしたと言えるものとなるものである。

〔0044〕また、前記したようにガラス板状体としては無機質ガラス、有機ガラスあるいはこれらの複合ガラス、特に所謂フロート法で製造された無機質で透明なクリア乃至着色ガラス、強化ガラスやそれに類するガラス、プライマーや各種機能性膜等被覆膜付きガラスであって、好ましくは例えばグリーン系ガラスやブロンズ系ガラスであり、さらに例えばグレー系ガラスやブルー系ガラス等にも採用可能である。また合せガラスのほか複層ガラス、バイレヤーガラス等、さらに平板あるいは曲げ板等各種板ガラス製品として使用できることは言うまでもない。また板厚としては例えば約 $1.0\text{ mm}$ 程度以上約 $12\text{ mm}$ 程度以下であり、建築用としては約 $2.0\text{ mm}$ 程度以上約 $10\text{ mm}$ 程度以下が好ましく、自動車用としては約 $1.5\text{ mm}$ 程度以上約 $3.0\text{ mm}$ 程度以下が好ましく、より好ましくは約 $2.0\text{ mm}$ 程度以上約 $2.5\text{ mm}$ 程度以下のガラスである。

〔0045〕さらに、PVB系またはEVA系樹脂膜が、粒径が $0.2\text{ }\mu\text{m}$ 以下の機能性超微粒子を可塑剤中に $80.0\text{ wt\%}$ 以下分散せしめて機能性超微粒子分散可塑剤とし、次いで該機能性超微粒子分散可塑剤をPVB系またはEVA系樹脂溶液中に、PVB系またはEVA系樹脂に対し機能性超微粒子分散可塑剤を $50\text{ wt\%}$ 以下少なくとも分散添加し、適宜その他の添加剤を加え、混合混練して膜用原料樹脂から得たこととしたのは、可塑剤溶液中に前記機能性超微粒子を分散せしめる方が分散し易く、粒径が $0.2\text{ }\mu\text{m}$ 以下の機能性超微粒子の分散を充分均一化することができ、透明性が得られるためあり、その混合量が $80.0\text{ wt\%}$ を超えると次第に分散が難しくなって均一化が確実で

なくなり易くなるためであり、好ましくは20.0wt%程度以下、より好ましくは10.0wt%程度以下、さらに好ましくは5.0wt%以下0.5wt%以上程度であって、少なすぎても前記効果がなくなる。

〔0046〕またPVB系またはEVA系樹脂に対し機能性超微粒子分散可塑剤の分散添加が50wt%を超えると、PVB系またはEVA系樹脂中の分散のみでなく、合せガラスの中間膜としての性能に支障をきたすようになり易いからであり、好ましくは45wt%程度以下、より好ましくは40wt%程度以下10wt%程度以上である。また、混合混練には通常のミキサー、パンパリーミキサーヤやブラベンダーミキサー、ニーダー等を用いる。

〔0047〕さらにまた、可塑剤としては、例えばジオクチルフタレート(DOP)、ジイソデシルフタレート(DIDP)、ジトリデシルフタレート(DTDP)、ブチルベンジルフタレート(BBP)などのフタル酸エステル、またトリクレスルホスフェート(TCP)、トリオクチルホスフェート(TOP)などのリン酸エステル、またトリブチルシトレーント、メチルアセチルリシノレート(MAR)などの脂肪酸エステル、またトリエチレングリコール・ジ-2-エチルブチレート(3GH)、テトラエチレングリコール・ジヘキサンノールなどのポリエーテルエステルなど、またさらにこれら混合物が挙げられる。

〔0048〕さらに、前記PVB系樹脂を溶解する溶剤としては、例えばエチルアルコール、n-プロピルアルコール、イソプロピルアルコール、n-ブチルアルコール、メチレンクロライド等が挙げられる。さらにまた、前記EVA系樹脂を溶解する溶剤としては、例えばトルエン、キシレン、メチレンクロライド等が挙げられる。

〔0049〕さらに、前記膜用原料樹脂の膜化としては、常法の型押出し法またはカレンダーロール法等である。中間膜の膜厚としては約0.2～1.2mm程度、好ましくは約0.3～0.9mm程度である。

〔0050〕さらに、前記合せガラス化処理としては、オートクレーブ法、減圧下で常温から120℃まで昇温する中で80～120℃の温度範囲で20～30分間の加熱等であり、膜表面に均一な凹凸のしづを設ける。なお、場合によって種々の簡易な合せガラス化処理を適宜適用できることは言うまでもない。

〔0051〕

【作用】前述したとおり、本発明の合せガラスは、着色、熱線や紫外線遮断膜、電波透過等各種の機能性能を有する粒径が0.2μm以下である超微粒子を適宜分散含有せしめた樹脂中間膜層でもって合せ処理することでなる合せガラスとその製造方法としたことにより、従来から使用されている合せガラス用中間膜層に影響を与えることなく、断熱性能や紫外線遮断性能や電波透過性能等の機能特性を付与し、しかもクリア乃至着色の色調の制御およびヘーズ値が極めて低く優れた透視性の確保ならびに反射性とぎらつき感の防止等をバランスよくもたら

しめ、例えば自動車用安全ガラスに係わるJIS R 3212の各試験等をクリアする等、従来の合せガラスと変わらない品質を得ることができ、特殊成分組成ガラスや特殊表面加工ガラスを必要とせず、かつ現在使用中の合せガラス製造ラインをそのまま合せガラス化処理と作業を行うことができ、安価にかつ容易にしかもガラスの大きさや形態に自由自在に対応し得て合せガラスを得ることができるものである。

〔0052〕ひいては、冷暖房効果を高め居住性を向上せしめるような優れた日射透過率、環境や人に優しくなる紫外線遮断等を有するとともに、比較的高いものから低いものまで幅広い可視光線透過率を有するものとすることことができ、AM電波、FM電波TV電波帯等の放送における受信障害などの低減をすることができ、通常のフロートガラス並の電波透過性能であることから、車両用のテレビ、ラジオ、携帯電話等のためのガラスアンテナの受信性能を低下させることなく、あるいはゴースト現象等の電波障害を低減することができ、本来のガラスアンテナ性能を発揮させ、車両内外での快適な環境を確保することができることとなり、電波透過性能を必要とする無色から有色と各種色調、はたまたガラスとガラス、ガラスと合成樹脂板、バイレヤー等の合せガラスとして使用可能な電波透過型熱線紫外線遮蔽ガラス等となり、建築用窓材としてはもちろん、特に自動車用窓材、例えばフロントウインドー、リヤウインドーあるいはサイドウインドーまたはサンルーフ、シェードバンド等に、ことに風防用ガラスにも充分適用でき、また飛行機用窓材等幅広く適用でき、最近のニーズに最適なものとなる有用な機能性を有する合せガラス及びその製造方法を提供するものである。

〔0053〕

【実施例】以下、実施例により本発明を具体的に説明する。ただし本発明は係る実施例に限定されるものではない。

〔0054〕実施例1

20wt%ATO(導電性アンチモン含有錫酸化物)超微粒子(粒径0.02μm以下)分散含有DOP(ジオクチルフタレート)10gと通常のDOP130gをPVB(ポリビニルブチラール)樹脂485gに添加し、他の紫外線吸収剤等とともに403本ロールのミキサーにより約70℃で約15分間程度練り込み混合した。得られた製膜用原料樹脂を型押出機にて190℃前後で厚み約0.8mm程度にフィルム化しロールに巻き取った。なお、フィルム表面には均一な凹凸のしづを設けた。

〔0055〕次に大きさ約300mm×300mm、厚さ約2.3mmのクリアガラス基板(FL2.3)を2枚用意し、該基板と同じ大きさに前記フィルムを裁断し、調製した中間膜を該2枚のクリアガラス基板の間に挟み積層体とした。

〔0056〕次いで該積層体をゴム製の真空袋に入れ、袋内を脱気減圧し、約80～110℃程度で約20～30分程度

保持した後一旦常温までにし、袋から取り出した積層体をオートクレーブ装置に入れ、圧力約10~14kg/cm<sup>2</sup>、温度約110~140°C程度で約20~40分間程度の加圧加熱して合せガラス化処理をした。

〔0057〕得られた合せガラスについて下記の測定および評価を行った。

〔光学特性〕：分光光度計（340型自記、日立製作所製）で波長340~1800nmの間の透過率を測定し、JIS Z 8722及びJIS R 3106又はJIS Z 8701によって可視光透過率Tv(380~780nm)、日射透過率Ts(340~1800nm)、刺激純度(%)、色調等を求めた。

〔くもり度〕：ヘーズ値HをJIS K6714に準拠して求めた。建築用としては3%以下、自動車用としては1%以下を合格とした。

〔電波透過性〕：KEC法測定（電界シールド効果測定器）によって、電波10~1000MHzの範囲の反射損失値(dB)を通常の板厚3mmのクリアガラス(FL3t)単板品と対比。その差の絶対値(△dB)が2dB以内を合格とした。

〔接着性〕：-18±0.6°Cの温度で16±4時間放置し調整後、ハンマー打でのガラスの剥離での中間膜露出程度。少ないものを合格とした。

〔耐熱性〕：100°Cの煮沸水中にて2時間程度煮沸した後、周辺10mmを除き、残りの部分での泡の発生、くもり、ガラスのひび割れ等の異常がないものを合格とした。

〔耐湿性〕：50±2°C、相対湿度95±4%の調整内に2週間静置した後、泡の発生、くもり、ガラスのひび割れ等の異常がないものを合格とした。

〔電気的特性〕：三菱油化製表面高抵抗計（HIESTA HT-210）によって測定。

〔0058〕（シート抵抗値）(MΩ/□)。10MΩ/□以上合格。

〔なお、基本的にはJIS R 3212等安全ガラス、特に合せガラスの項に準拠。〕

その結果、可視光透過率Tvが約76.8%程度、日射透過率Tsが約58.6%程度、刺激純度Peが0.7%程度で淡いグレー系のニュートラル色調、反射によるギラツキもなく、ヘーズ値Hが約0.3%程度となり、充分優れた熱線遮蔽性等の光学特性、格段に高い表面抵抗率で通常単板ガラス並み、例えば80MHz(AMラジオ波帯)、約520~1630KHz(AMラジオ波帯)等特に通常単板ガラスと同等の電波透過性を示し、かつ充分安定な優れた接着性と耐熱性ならびに耐湿性を示すいずれも合格であり、通常の合せガラスと変わらない合せガラスを得ることができ、優れた居住性をもちかつ運転者や搭乗者あるいは環境に優しく安全性が高くしかもAM帯をはじめ各種電波を快適に受信ができ、建築用窓ガラスはもちろん自動車用窓ガラス、これにアンテナ導体と一緒に備える自動車用窓ガラスに対しても充分採用でき、期待に充分答えることができるものであった。

〔0059〕なお、他に耐候性（例、サンシヤインウェザーメーターで約1000時間：可視光透過率がほぼ変化がないこと）等の種々の特性をも評価したところ、いずれも合格するものであった。

#### 〔0060〕実施例2

20wt%ATO(導電性アンチモン含有錫酸化物)超微粒子(粒径0.02μm以下)分散含有3GH(トリエチレングリコール-ジ-2-エチルブチレート)10gと通常の3GH130gをPVB(ポリビニルブチラール)樹脂485gに添加し、さらに接着調整剤としてトスパール120(東芝シリコン)を5g添加し、他の紫外線吸収剤等とともに3本ロールのミキサーにより約70°Cで約15分間程度練り込み混合した。得られた製膜用原料樹脂を型押出機にて190°C前後で厚み約0.8mm程度にフィルム化しロールに巻き取り、実施例1と同様にして表面には均一な凹凸のしづを設けた厚み約0.8mm程度の中間膜を得た。

〔0061〕次に大きさ約300mm×300mm、厚さ約2.0mmのクリアガラス基板(FL2)を用いて実施例1と同様にして積層体とした。次いで実施例1と同様にして合せガラス化処理をした。

〔0062〕得られた合せガラスは、Tvが76.5%、Tsが58.5%、Hが0.4%等実施例1と同様に優れた光学特性ならびに電波透過性、品質等の各物性をバランスよく示す所期のものであった。

#### 〔0063〕実施例3

20wt%ITO(導電性錫含有インジウム酸化物)超微粒子(粒径0.1μm以下)分散含有BBP(ブチルベンジルフタレート)10gと通常のBBP90gをPVB樹脂323gに添加し、実施例1と同様にして表面には均一な凹凸のしづを設けた厚み約0.8mm程度の中間膜を得た。

〔0064〕次に大きさ約300mm×300mm、厚さ約2.0mmのクリアガラス基板(FL2)を用いて実施例1と同様にして積層体とした。次いで実施例1と同様にして合せガラス化処理をした。

〔0065〕得られた合せガラスは、Tvが76.3%、Tsが51.5%、Hが0.4%等実施例1と同様に優れた光学特性ならびに電波透過性、品質等の各物性をバランスよく示す所期のものであった。またバンメル値は7~8程度であり、建築用合せガラスに適するものであった。

#### 〔0066〕実施例4

20wt%ITO(導電性錫含有インジウム酸化物)超微粒子(粒径0.1μm以下)分散含有BBP(ブチルベンジルフタレート)10gと通常のBBP90gをPVB樹脂323gに添加し、さらに接着調整剤としてトスパール120(東芝シリコン)を5g添加し、実施例1と同様にして表面には均一な凹凸のしづを設けた厚み約0.8mm程度の中間膜を得た。

〔0067〕次に大きさ約300mm×300mm、厚さ約2.0mmのクリアガラス基板(FL2)を用いて実施例1と同様にして積層体とした。次いで実施例1と同様にして合せガラ

ス化処理をした。

【0068】得られた合せガラスは、Tvが76.2%、Tsが51.6%、Hが0.4%等実施例1と同様に優れた光学特性ならびに電波透過性、品質等の各物性をバランスよく示す所期のものであった。またパンメル値は3~4程度であり、自動車用合せガラスとして適するものであった。

#### 【0069】実施例5

実施例3の成分と量に対し、さらに有機系熱線吸収剤10g添加し、実施例1と同様にして表面均一凹凸のしぶを設けた厚み約0.8mm程度の中間膜を得た。

【0070】次に実施例2と同様のクリアガラス基板(FL2)を用いて実施例1と同様にして積層体とし、次いで実施例1と同様にして合せガラス化処理をした。得られた合せガラスは、Tvが64.3%、Tsが32.8%、Hが0.4%等、やや可視光透過率が下がるもの実施例1よりことに断熱性能が優れ、他は実施例1と同様に優れた光学特性ならびに電波透過性、品質等の各物性をバランスよく示す所期のものであった。

#### 【0071】実施例6

20wt%ITO超微粒子(粒径0.1μm以下)分散含有DIDP(ジイソデシルフタレート)7gと通常のDIDP95gをPVB樹脂323gに添加し、実施例1と同様にして表面均一凹凸のしぶを設けた厚み約0.8mm程度の中間膜を得た。

【0072】次に同様の大きさと厚みのクリアガラスのうち1枚をグリーンガラス基板(NFL2)に替えて用い、実施例1と同様にして積層体とした。次いで実施例1と同様にして合せガラス化処理をした。

【0073】得られた合せガラスは、Tvが73.3%、Tsが42.0%、Hが0.2%等、実施例1より断熱性能にかなり優れるほか、実施例1と同様に優れた光学特性ならびに電波透過性、品質等の各物性をバランスよく示す所期のものであった。

#### 【0074】実施例7

20wt%ITO超微粒子(粒径0.1μm以下)分散含有DIDP(ジイソデシルフタレート)7gと通常のDIDP95gをPVB樹脂323gに添加し、さらに接着調整剤としてトスバル120(東芝シリコーン)を5g添加し、実施例1と同様にして表面均一凹凸のしぶを設けた厚み約0.8mm程度の中間膜を得た。

【0075】次に同様の大きさと厚みのクリアガラスのうち1枚をグリーンガラス基板(NFL2)に替えて用い、実施例1と同様にして積層体とした。次いで実施例1と同様にして合せガラス化処理をした。

【0076】得られた合せガラスは、Tvが73.2%、Tsが42.1%、Hが0.2%等、実施例1より断熱性能にかなり優れるほか、実施例1と同様に優れた光学特性ならびに電波透過性、品質等の各物性をバランスよく示す所期のものであった。

#### 【0077】実施例8

実施例6と同様の成分と量で、実施例1と同様にして表

面均一凹凸のしぶを設けた厚み約0.8mm程度の中間膜を得た。

【0078】次に同様の大きさと厚みのクリアガラスのうち1枚をブルーガラス基板(BFL2)に替えて用い、実施例1と同様にして積層体とした。次いで実施例1と同様にして合せガラス化処理をした。

【0079】得られた合せガラスは、Tvが76.0%、Tsが49.5%、Hが0.2%等、実施例1より断熱性能がやや優れるほか、実施例1と同様に優れた光学特性ならびに電波透過性、品質等の各物性をバランスよく示す所期のものであった。

【0080】実施例9実施例8と同様の厚み約0.8mm程度の中間膜を用い、次に同様の大きさと厚みのクリアガラスのうち1枚をブロンズガラス基板(MFL2)に替えて用い、実施例1と同様にして積層体とし、次いで実施例1と同様にして合せガラス化処理をした。

【0081】得られた合せガラスは、Tvが75.1%、Tsが52.1%、Hが0.2%等実施例1と同様に優れた光学特性ならびに電波透過性、品質等の各物性をバランスよく示す所期のものであった。

#### 【0082】実施例10

実施例8と同様の厚み約0.8mm程度の中間膜を用い、次に同様の大きさと厚みのクリアガラスのうち1枚をグレーガラス基板(GFL2)に替えて用い、実施例1と同様にして積層体とし、次いで実施例1と同様にして合せガラス化処理をした。

【0083】得られた合せガラスは、Tvが76.0%、Tsが54.5%、Hが0.2%等実施例1と同様に優れた光学特性ならびに電波透過性、品質等の各物性をバランスよく示す所期のものであった。

#### 【0084】実施例11

40wt%無機顔料超微粒子であるTM3410([Co<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、粒径0.01~0.02μm、大日精化工業社製]分散含有DOP20gと通常のTCP(トリクロレシルホスフェート)120gをPVB(ポリビニルブチラール)樹脂480gに添加したものを実施例1と同様にして練り込み混合した。これを実施例1と同様にして厚み約0.8mm程度の中間膜を得た。次いで実施例1と同様にして合せガラス化処理をした。

【0085】得られた合せガラスは、Tvが73.8%、Tsが50.2%、Peが7.8%の鮮やかなブルー系の色調であって、Hが0.2%等、着色に係わる影響を除けば、ほぼ実施例1と同様に優れた光学特性ならびに電波透過性、品質等の各物性をバランスよく示す所期のものであった。

#### 【0086】実施例12

30wt%無機顔料超微粒子であるTM3320([TiO<sub>2</sub>-NiO-Co<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZnO、粒径0.01~0.02μm、大日精化工業社製]分散含有DOP30gと通常のMARC(メチルアセチルリシノレート)100gをPVB(ポリビニルブチラール)樹脂480gに添加したものを実施例1と同様にして練り込み混合した。これを実施例1と同様にして厚み約0.8mm程度の中間膜

を得た。次いで実施例1と同様にして合せガラス化処理をした。

【0087】得られた合せガラスは、Tvが77.8%、Tsが60.2%、Peが13.8%の鮮やかなグリーン系の色調であって、Hが0.2%等、着色に係わる影響を除けば、実施例1と同様に優れた光学特性ならびに電波透過性、品質等の各物性をバランスよく示す所期のものであった。

#### 【0088】実施例13

30wt%無機顔料超微粒子であるTM3210(Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZnO-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、粒径0.01~0.02μm、大日精化工業社製)分散含有DOP 20gと通常の3GH(トリエチレングリコール・ジ-2-エチルブチレート)150gをPVB(ポリビニルブチラール)樹脂480gに添加したものを実施例1と同様にして練り込み混合した。これを実施例1と同様にして厚み約0.8mm程度の中間膜を得た。次いで実施例1と同様にして合せガラス化処理をした。

【0089】得られた合せガラスは、Tvが67.8%、Tsが51.8%、Peがやや高めではあるが鮮やかなグリーン系の色調であって、Hが0.2%等、可視光透過率がやや低下するなど着色に係わる影響を受けるものの、実施例1と同様に優れた光学特性ならびに電波透過性、品質等の各物性をバランスよく示す所期のものであった。

#### 【0090】実施例14

20wt%ATO超微粒子分散メチルエチルケトン溶液10gと3GH(トリエチレングリコール・ジ-2-エチルブチレート)150gをPVB(ポリビニルブチラール)樹脂490gに添加し、接着調整剤、紫外線吸収剤などとともに3本ロールのミキサーにより約80°Cで約20mmHgに減圧しながら約1時間程度加熱練り込み混合した。これを実施例1と同様にして厚み約0.8mm程度の中間膜を得た。次いで実施例1と同様にして合せガラス化処理をした。

【0091】得られた合せガラスは、Tvが76.4%、Tsが51.6%、Hが0.4%等実施例1と同様に優れた光学特性ならびに電波透過性、品質等の各物性をバランスよく示す所期のものであった。

#### 【0092】実施例15

約100°C程度に加熱して水飴状になったPVB(ポリビニルブチラール)樹脂490gにATO超微粒子2gを添加し、紫外線吸収剤などとともに3本ロールのミキサーにより\*

\*約80°C程度で約1時間程度加熱練り込み混合した。これを実施例1と同様にして厚み約0.8mm程度の中間膜を得た。次いで実施例1と同様にして合せガラス化処理をした。

【0093】得られた合せガラスは、Tvが77.5%、Tsが55.7%、Hが0.2%等実施例1と同様に優れた光学特性ならびに電波透過性、品質等の各物性をバランスよく示す所期のものであった。

【0094】なお、バンメル値については、実施例1と2ならびに実施例5~15においても実施例3と4のようにして適宜建築用あるいは自動車用として調整して用いることができるることは言うまでもない。

#### 【0095】

【発明の効果】以上前述したように、本発明は粒径0.2μm以下の機能性超微粒子を中間膜層に分散含有する合せガラス及びその製造方法としたことにより、従来から使用されている合せガラス用中間膜層に大きな影響を与えることなく、断熱性能や紫外線遮断性能や電波透過性能等の機能特性を付与し、しかもクリア乃至着色の色調の制御およびヘーズ値が極めて低く優れた透視性の確保ならびに反射性ときらつき感の防止等をバランスよくもたらしめ、従来の合せガラスと変わらない品質を得るようにでき、現在使用中の合せガラス製造ラインをそのまで合せガラス化処理と作業で行うことができ、安価にかつ容易にしかもガラスの大きさや形態に自由自在に対応し得て実施でき、ひいては冷暖房効果を高め居住性を向上せしめ、環境や人に優しく、幅広い透視性を得ることができ、AM電波、FM電波TV電波帯等を通常のフロートガラス並の電波透過性能として車両用のテレビ、ラジオ、携帯電話等のためのガラスアンテナ性能を確保でき、本来のガラスアンテナ性能を発揮させ、建屋や車両内外での快適な環境を確保することができることとなり、無色から有色と各種色調の合せガラスとして使用可能な電波透過型熱線紫外線遮蔽ガラス等となり、各種建築用窓材としてはもちろん、特に各種自動車用窓材、ことに風防用ガラス、また飛行機用窓材、その他産業用ガラス等幅広く適用でき、最近のニーズに最適なものとなる有用な機能性を有する合せガラス及びその製造方法を提供することができる。

---

フロントページの続き

(51)Int.C1.°

E 0 6 B 5/00

識別記号 施内整理番号

F 1

E 0 6 B 5/00

技術表示箇所

Z